

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int. Cl.⁶

D01F 2/00

C08L 1/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94191858.0

[45]授权公告日 1998年7月22日

[11] 授权公告号 CN 1039249C

[22]申请日 94.4.14 [24]颁证日 98.4.9

[21]申请号 94191858.0

[30]优先权

[32]93.4.23 [33]SE[31]9301363-9

[73]专利权人 阿克佐诺贝尔表面化学公司

地址 瑞典斯蒂斯格松

[72]发明人 I·乌巴克 M·恩特兰伯格

C-A·约得伦德

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 李 瑛

[56]参考文献

US4416698 1983.11.22 C08J

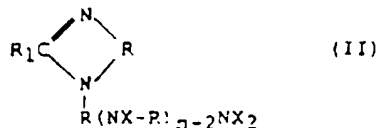
审查员 00 00

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 改善纤维素基纺丝溶液的流变学和加工性能的方法

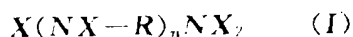
[57]摘要

本发明涉及加入一种具有式 (I) $X(NX-R)_n NX_2$ 的烷氧基化合物和/或一种具有式 (II) 的烷氧基化合物以改善纤维素基纺丝溶液的流变学和加工性能, 式中 X 是氢, R_1CO- 基团, 其中 R_1 是具有 7—23 个碳原子的烷基或 $-(B)_mH$ 基团, 其中 B 是具有 2—4 个碳原子的亚烷氧基和 m 是 1—7, 假定式 R_1CO 基团数是 1 或 2 和 B 的总数是 2—20, R 是具有 2—3 个碳原子的亚烷基和 n 为 2—10, 优选 3—7。

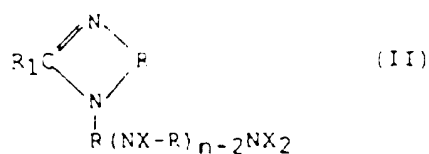


权 利 要 求 书

1. 一种改善纤维素基纺丝溶液的流变学和加工性能的方法，其特征 在于在纺丝溶液中掺入一种具有下式的烷氧基化合物



和/或一种具有下式的烷氧基化合物



其中 X 是氢、 $\text{R}_1\text{CO}-$ 基团，其中 R_1 是具有 7—13 个碳原子的烷基或 $-(\text{B})_m\text{H}$ 基团，其中 B 是具有 2—4 个碳原子的亚烷氧基和 m 是 1—7，假定式 R_1CO 的基团数是 1 或 2 和 B 的总数是 2—20，R 是具有 2—3 个碳原子的亚烷基和 n 为 2—10，优选 3—7。

2. 如在权利要求 1 中所要求的方法，其特征在于亚烷氧基数是 3—15。

3. 如在权利要求 1 或 2 中所要求的方法，其特征在于亚烷氧基是亚乙氧基。

4. 如在权利要求 1—3 任一项中所要求的方法，其中 R₁ 是直链或支链的，饱和或不饱和的脂族基团。

5. 如在权利要求 1—4 任一项中所要求的方法，其特征在于

纺丝溶液是一种纤维素黄原酸酯溶液或一种铜/铵纤维素溶液。

6. 如在权利要求1—5任一项中所要求的方法,其特征在于在纺丝溶液中式(I)和(II)的烷氧基化合物以0.1—40,优选1—20千克/吨纤维素的量被加入。

说明书

改善纤维素基纺丝溶液的 流变学和加工性能的方法

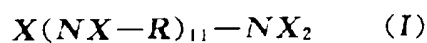
本发明涉及一种通过加入一种烷氧基化的胺化合物改善纤维素基纺丝溶液的加工性能和流变学性质的方法。纺丝溶液中的纤维素含量和/或它们通过管路、泵、过滤器和纺丝喷嘴的流速可以因此而增加,导致加工性能、经济性和产品性质的改进。

已知纤维素基纺丝溶液的流变学在不同的剪切力下呈现出不同的状态相。在 *Gotre Chemiefasern*, P. 499 中,由此给出了一个实例,其中纤维素基纺丝溶液在静止时呈现出较高的结构粘度,而在不同剪切力下表现粘度发生变化,在通过纺丝喷嘴过程中,粘度减少至大约静止时粘度的 1/50。通过增加纺丝溶液中纤维素的含量表现粘度也可以被增加。粘度增加带来许多缺点,例如,现已发现很难使用纤维素含量超过 10%(重量)的纤维素黄原酸酯溶液,如果再生可得到具有高强度和伸长度的纤维素纤维。增加表现粘度的其它方法是增加纤维素溶液的平均聚合度,改变纤维素含量与液体含量的比率或降低纤维素溶液的温度。

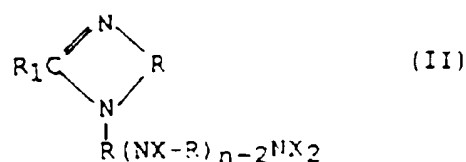
美国专利说明书 4,418,026 提出作为溶剂向乙酸纤维素中加入一种含有分子量为 100,000—1,000,000 的聚乙二醇的组合物。其目的是省却不同的纯化步骤,这些步骤是当使用常规的乙酸纤维素溶剂时,通过乙酰化形成乙酸酯后通常所需要的。

从瑞典专利说明书 8405800-7 中已知通过加入一种分子量为 1.1—1.4 百万的环氧乙烷加合物可改进纤维素基纺丝溶液的加工性能,由此纤维素基纺丝溶液经纺丝喷嘴的流速可以被大大地增加。尽管高分子量环氧乙烷加合物具有良好的效果和显著地降低了纤维素基纺丝溶液的表现粘度,它们较难生产和因此包括较高费用的事实妨碍了它们的使用。因此需要能够替代高分子量聚环氧乙烷加合物,同时有助于改善反应性、减少凝胶颗粒形成和改善过滤性的其它添加剂。

根据本发明,现已发现在纤维素基纺丝溶液中有可能获得所需要的流变学变化,和,例如,在具有常规的锥形孔的纺丝喷嘴上方的恒定压差下,通过加入一种具有下式的烷氧基化合物有可能增加纤维素基纺丝溶液的流速。



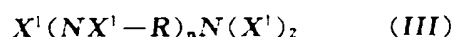
和/或



其中 X 是氢, R_1CO- 基团, 其中 R_1 是具有 7—23 个碳原子的烷基或 $-(B)_mH$ 基团, 其中 B 是具有 2—4 个碳原子的亚烷氧基和 m 是 1—7, 假定式 R_1CO 的基团数是 1 或 2 和 B 的总数是 2—20, R 是具有 2—3 个碳原子的亚烷基和 n 是 2—10, 优选 3—7。优选地, R_1 是直链或支链, 饱和的或不饱和的具有 9—21 个碳原子的脂族基团。在亚烷氧基总数中, 50—100% 适宜地为亚乙氧基, 而剩余的

亚烷氧基优选亚丙氧基或亚丙氧基和亚丁氧基的混合物。亚烷氧基的总数通常是3—15,优选地全部由亚乙氧基组成。根据式I和II的烷氧基化合物原则上可以在制备纤维素基纺丝溶液过程中的任意时间加入。例如,烷氧基化合物可以被喷雾于天然的纤维素上和/或被加入到丝光处理液中,加入到溶剂中和/或加入到成品纺丝溶液中。

如果需要,除了式(I)的烷氧基化合物外,也可能加入其它烷氧基化合物和/或增溶剂。这种添加剂的一个实例是具有下式的化合物



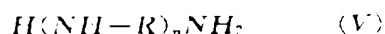
其中R和n是如上所定义的和 X^1 是氢或 $(B)_mH$ 基团,B和m是如上所定义的,B的总数是2—20。式(III)的化合物能够适当地以式(I)化合物的重量的0—70%的量被加入。辅助添加剂的其它实例是脂肪胺乙氧基化物,分子量为400—10,000的聚乙二醇,酚和脂肪醇以及它们的烷氧基化物,和乙氧基化甘油。

根据式(I)或(II)的烷氧基化合物对于纤维素基纺丝溶液的过滤性也具有有利的作用,此时溶液中凝胶颗粒的数目减少,因此在溶液流经纺丝喷嘴时产生较少的干扰。当从纺丝喷嘴喷入沉淀浴中时通过降低纤维素基纺丝溶液的再生速度加合物也具有—种改性效应。这将导致纤维强度和纤维伸展度的改善,同时由于改善了纤维素基纺丝溶液的再生使得能增加纤维素的含量和/或增加纺丝速度。

获得化合物(I)或(II)的一种方法是将具有式



的羧酸其中 R 如上所定义, 与具有式



的聚亚烷基胺, 其中 R 和 n 如上所定义, 以 0.5—2, 优选 0.9—1.3 羧酸与聚亚烷基胺的摩尔比以进行反应, 这时反应产物以每摩尔式 (V) 的聚亚烷基胺 2—20 摩尔被烷氧基化。羧酸和聚亚烷基胺反应和随后的烷基化反应之后, 制得一种式 (I) 和/或式 (II) 的烷氧基化合物。然而, 在常规的纤维素基纺丝溶液中占优势的含水环境中式 (II) 的烷氧基化合物被水解和形成式 (I) 的烷氧基化合物。如果过量使用羧酸, 则所制得一种每聚亚乙基胺中具有多于一个烷基的缩合物, 而如果羧酸不足或以等摩尔量存在, 则反应混合物中将保留有一定量的未反应的聚亚烷基胺, 它们在随后的烷基化反应中形成式 (III) 化合物。式 (I) 和 (II) 的烷氧基化合物能在广泛的限度内被加入, 但是加入量通常是高于 0.1 千克/吨纤维素, 优选高于 1 千克/吨纤维素。为了经济上和技术上的原因, 适宜的加入量是低于 40, 优选 20 千克/吨浆。

由于本发明, 有可能改变纺丝溶液的流变学以使工艺中的流动条件尽可能完善。例如, 纺丝溶液中纤维素的含量可以被增加, 纺丝溶液中纤维素与液体的比率可以被优化, 纺丝溶液中纤维素的平均聚合度可以被增加, 因此可以增加在纺丝喷嘴中形成的纤维的取向度。这样的纤维表现出较高的强度和较均匀的厚度。增加纤维素含量的可选择的方法是增加喷嘴中纺丝溶液的流动速度。

对于纤维素黄原酸酯和/或酮胺纤维素本发明是特别有用的, 但本发明也可用于其它纤维素基纺丝溶液, 如纤维素氨基甲酸酯, 溶解于叔胺氧化物或冷的氢氧化钠中的纤维素。

通过下列实施例将进一步说明本发明。

实施例 1

通过将 1.1 摩尔的脂肪酸和 1 摩尔的聚亚乙基胺进行反应,接着用 5 摩尔环氧乙烷乙氧基化制得的脂肪酸聚胺加合物的乙氧基化物被加入到溶于铜铵的纤维素的纺丝溶液中。铜铵纤维素已由按纤维素重量计 8.5% NH_3 和 4% Cu (以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的形式存在) 的混合物于 22°C 的水中制得。产生的纺丝溶液含有 10.0% 铜铵纤维素(按纯纤维素计)和 2% Na_2SO_4 (按纯纤维素计)。过滤后,测定铜铵化合物的流变学性质。用一个 *Brookfield* 粘度计进行测量。

表 1

脂肪酸聚胺乙氧基化合物加入量 千克/吨	粘度 cP	粘度降低%
0	16,000	-
1.0	8,100	49
2.4	6,000	50
4.0	7,900	51

这些结果表明每吨铜铵纤维素加入1—4千克的乙氧基化合物导致粘度降低50%。

实施例2

使用与实施例1相同的纺丝溶液和相同的乙氧基化合物,但是以其它的量加入乙氧基化合物。在不同压差下测试根据本发明具有和不具有添加物的纺丝溶液经过具有80个锥形 $200\mu\text{m}$ —直径孔的纺丝喷嘴的流速。得到下列结果。

表 2

压力 千克/厘米 ²	纺丝流速(毫克/秒)和增加(%)				
	无添加剂	有添加剂 0.3 千克/吨	增加 %	有添加剂 1.5 千克/吨	增加 %
1	82	97	+18	155	+89
2	240	363	+51	770	-221
3	463	570	+22	1462	+212

这些结果表明通过加入乙氧基化合物纺丝流速显著增加。

实施例 3

将含有 92%(重量) α -纤维素的用过氧化物漂白的亚硫酸盐纤维素于 45℃下在含有 18.2%(重量)的 NaOH 液体中进行碱化丝光处理。碱化的纤维素用 30.5%(重量)的 CS₂(按纤维素重量计)进行黄原酸酯化。成品纺丝溶液含有 10.1%(重量)的纤维素黄原酸酯和 5.4%(重量)的 NaOH。落球时间是 55 秒。

向该纤维素溶液中加入 0, 5, 15 或 30 千克/吨的实施例 1 中的乙氧基化合物,测定不同纺丝溶液在 2, 3 和 4 千克/厘米²的压力下经过具有 150 个直径为 60 μ m 的孔的纺丝喷嘴流入含有 17%(重量)的 NaOH 的水溶液中的流速。得到下列结果。

表 3

添加剂 千克/吨	压力					
	2 千克/厘米 ²		3 千克/厘米 ²		4 千克/厘米 ²	
	流速 克/分	增加%	流速 克/分	增加%	流速 克/分	增加%
0	11.2	-	20.7	-	31.6	-
5	13.0	16.0	24.1	16.4	35.9	13.6
15	13.3	18.8	24.5	18.4	36.3	12.6
30	12.5	11.6	23.3	12.6	35.2	11.4

从这些结果中看出通过乙氧基化合物的加入经过纺丝喷嘴的流速显著地增加。

实施例 4

将与实施例 3 中相同的纺丝溶液与 5 千克实施例 3 的乙氧基化合物进行混合。纤维素溶液通过一个具有 250 个直径为 $60\mu\text{m}$ 的孔的纺丝喷嘴泵入再生浴中。该浴由 150 克 H_2SO_4 、10 克 ZnSO_4 和 300 克 Na_2SO_4 (每升纺丝浴) 组成并且具有 50°C 的温度。部分再生的纤维在温度为 90°C 的延伸浴中进行延伸, 洗涤和干燥。纺丝速度是 47.5 米/分钟。

按照 BISFA 标准在 *Textechno Fafepgraph* 中以干燥状态测定了纤维的强度和伸长度, 和以强度和伸长度的乘积测定了抗张能量吸收。纤维的湿模量也在相同装置中进行了测定。为了对此, 对由相同的纺丝溶液, 但没有加入根据实施例 3 的乙氧基化合物而制得的纤维进行了相同的试验。得到下列结果。

表 4

纤维性质	加入量 千克/吨	
	0	5
纤维粗糙度分特克/1000米 增加%	2.01 -	2.03 + 2.0
抗张能量吸收 (强度×伸长) 增加%	39.7 -	44.2 + 11.1
湿模量, 每5%伸长cN/分特 增加%	0.151 -	0.183 20.9

从这些结果看出乙氧基化合物的加入使纤维的物理性质得到改善。

实施例 5

以与实施例 3 相同的方法从氯气漂白的云杉亚硫酸盐纸浆制备一种纤维素溶液。纺丝溶液含有 10.2% (重量) 的纤维素黄原酸酯和 5.8% (重量) 的 NaOH 并且落球时间为 60 秒。在与实施例 3 相同的条件下测试了加入 0.5 和 15 千克实施例 1 的乙氧基化合物的纤维素溶液的纺丝流速。得到下列结果。

表 5

压力 千克/厘米 ²	纺丝流速(克/分)和增加(%)				
	加入量		增加%	加入量	
	0 千克/吨	5 千克/吨		15 千克/吨	增加%
2	8.2	8.5	+3.7	8.8	+7.3
3	14.9	15.9	+6.7	17.1	+14.8
4	22.7	22.8	+5.1	25.4	+17.1
5	33.7	30.2	-5.2	35.4	+23.3

从这些结果看出乙氧基化合物的加入增加了经过纺丝喷嘴的流速。

实施例 6

实施例 5 的纤维素溶液在与实施例 4 相同的条件下就纤维尺寸和抗张能量吸收进行了纺丝试验,但是纺丝速度为 87 米/分钟。得到下列结果。

表 6

加入量 千克/吨	纤维粗糙度		抗张能量吸收	
	分特	增加%	强度×伸长	增加%
0	2.15		37.0	
5	2.74	+28.1	40.1	+8.4

从这些结果看出在纺丝溶液中有乙氧基化合物存在时纤维粗
糙度,即经过纺丝喷嘴的流速,和抗张能量吸收均增加。